

**ELECTRON BEAM RESIST COMPOSITION**

Patent Number: JP5323609  
Publication date: 1993-12-07  
Inventor(s): MIYABE MASANORI; others: 02  
Applicant(s): TOKYO OHKA KOGYO CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP5323609  
Application Number: JP19920154128 19920522  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03F7/038; G03F7/075; G03F7/26; H01L21/027  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To obtain an electron beam resist compsn. with which a resist pattern excellent in image contrast and cross-sectional shape can be formed and can be developed with an org. alkali soln. without generating scum, and especially suitable to be used as an upper layer in a multilayer process in the production of a semiconductor element.

**CONSTITUTION:** This electron beam resist compsn. contains alkali-soluble ladder silicon polymers expressed by formula, alkoxymethylated melamine resin and tris dibromopropylene isocyanulate. In formula, (n) and (m) satisfy the relation of  $0.6 \leq n/(m+n) \leq 0.9$ .

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-323609

(43) 公開日 平成5年(1993)12月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5		
	7/075	5 1 1		
	7/26	5 1 1	7124-2H	
			7352-4M	
			7352-4M	
			H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
				3 6 1 S

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-154128

(22) 出願日 平成4年(1992)5月22日

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 宮部 将典

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
京応化工業株式会社内

(72) 発明者 小林 政一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
京応化工業株式会社内

(72) 発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

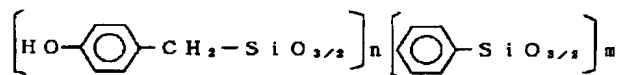
(54) 【発明の名称】 電子線レジスト組成物

(57) 【要約】

【構成】 一般式

\* 【化1】

\*



(式中のn及びmは、 $0.6 \leq n / (m+n) \leq 0.9$ の関係を満たす数である) で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコン重合体と、アルコキシメチル化メラミン樹脂と、トリスジプロモプロピレンイソシアヌレートとを含有して成る電子線レジスト組成物である。

【効果】 画像コントラスト及び断面形状に優れたレジストパターンを形成でき、有機アルカリ水溶液により現像可能で、スカムを生じない。特に半導体素子の製造分野における多層プロセス法の上層に好適に用いられる。

1

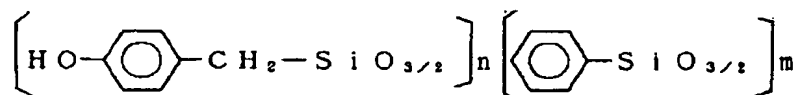
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式

\* 【化1】

\*



(式中のn及びmは、 $0.6 \leq n/(m+n) \leq 0.9$ の関係を満たす数である)で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコン重合体と、(B) アルコキシメチル化メラミン樹脂と、(C) トリスジプロモプロピレンイソシアヌレートとを含有して成る電子線レジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な電子線レジスト組成物、さらに詳しくは、特に画像コントラスト及び断面形状に優れたレジストパターンを形成しうるとともに、有機アルカリ水溶液により現像可能で、スカム発生のない、特に半導体素子の製造分野における多層プロセス法の上層に好適に用いられる電子線レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 トランジスター、IC、LSI、超LSIなどの半導体素子の製造においては、通常リソグラフィ法やそれを応用した多層プロセス法が用いられる。これらの方法では、まず、レジストパターンが次のようにして形成される。すなわち、リソグラフィ法においては、シリコンウエハーのような基板の上に積層したホトレジスト膜に所要のパターニング用マスクを介して活性光線を照射し、現像及びリンス処理を施すことで、基板上にレジストパターンを形成させる。次いで、このようにして形成されたレジストパターンを用い基板上に所望の回路が次のようにして形成される。すなわち、リソグラフィ法においては選択的に基板をエッチング及び不純物拡散処理するという操作が数回繰り返し施される。

【0003】 ところで、半導体工業における近年の加工寸法の微細化は著しく、半導体メモリーの集積度は急速に発展し、これに伴い、加工寸法をより微細化するために、レジスト材料や露光装置などの改良が多く提案されている。例えば、ノボラック樹脂とナフトキノンジアド化合物とから成る改良されたポジ型ホトレジストと縮小投影露光装置とを組み合わせることにより、 $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$  幅のレジストパターンが得られるようになってきた。しかしながら、このような組合せによってもそれより微細な加工寸法を達成することは困難であった。

【0004】 他方、近年、半導体素子として、特別仕様のASIC (Application Specific I.C.) の需要が増加しているが、このような特別仕様で少量しか必要としないASICを作製するために

縮小投影露光装置に用いるマスクを用意するには手間と時間がかかり、製品の納期短縮ができず、経済的でないため、シリコンウエハー上に電子線レジスト膜を形成し、マスクを用いることなく電子線を走査照射して、レジストパターンを直接描画する方法が研究されている。

【0005】 しかしながら、この方法においては、プロセス上比較的容易に $0.5 \mu\text{m}$ 以下のレジストパターンをシリコンウエハー上に形成することができるが、電子線のスポットは $0.5 \mu\text{m}$ 以下に絞って直接描画されるため、用いられるレジスト材料には、隣接するレジストパターン同士が接合しないように、画像コントラストが良好で、断面形状に優れていなければならないなどの厳しい特性が要求される。

【0006】 従来、実用化されている電子線レジストとしては、例えばポリメチルメタクリレート (特公昭45-30225号公報)、ポリグリシジルメタクリレート [J. Electrochem. Soc., Vol. 118, p. 669 (1971)]、クロロメチル化ポリスチレン (特開昭57-176034号公報) などが知られている。

【0007】 しかしながら、これらの電子線レジストは、有機溶剤により現像するため作業環境上問題があり、また現像後のレジストパターンにスカムが発生しやすく、隣接するレジストパターン同士が接合するなどレジストパターンの精度劣化を生じ、画像コントラスト及び断面形状の良好なレジストパターンが得られにくいという欠点を有している。

【0008】 また、熱硬化性樹脂とフォト酸発生剤として $210 \sim 299 \text{ nm}$ の範囲の化学線を吸収するハロゲン化有機化合物とからなるエキシマレーザ、遠紫外線、X線などを照射源とする水性現像可能なレジスト組成物が知られている (特開昭62-16405号公報)。

【0009】 しかしながら、このレジスト組成物は、電子線にも感応することが示されているものの、電子線を照射して得られるレジストパターンは画像コントラストが良好でないし、また断面形状もスソを引きやすく高解像度が得られず実用的ではない。

【0010】 また、解像性に優れたパターンを形成する手段として、基板上に平坦化を目的とした有機膜を設け、その上にシリカ系の無機膜からなる中間膜を設けたのち、さらにその上にパターン化したレジスト膜を設け、そのレジストパターンをマスクとして中間膜をエッチングすることでパターンを転写し、次いでパターン化

された中間膜をマスクとして有機膜をエッチングし、基板上にパターン形成を行う3層プロセスからなる多層プロセス法が知られているが、従来のレジスト組成物では3層プロセス法に適用するレジスト膜としては有効であるが、工程数が少ない点で優れた2層プロセス、すなわち基板上に平坦化を目的とした有機膜を設け、その上にパターン化したレジスト膜を設け、そのレジストパターンをマスクとして有機膜をエッチングし、基板上にパターン形成を行う2層プロセス法には耐ドライエッチング性が劣るため、実用上適用することができず、プロセスの簡略化ができないという欠点を有しており、2層プロセス法に適用可能な耐ドライエッチング性の優れた電子線レジスト組成物の開発が要望されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の電子線レジストが有する欠点を克服し、画像コン\*



(式中のn及びmは、 $0.6 \leq n / (m+n) \leq 0.9$ の関係を満たす数である)で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコン重合体と、(B)アルコキシメチル化メラミン樹脂と、(C)トリスジプロモプロピレンイソシアヌレートとを含有して成る電子線レジスト組成物を提供するものである。

【0014】本発明組成物において、(A)成分として用いられるアルカリ可溶性ラダーシリコン重合体は、前記一般式(I)で表わされる構造を有するものであり、主鎖がケイ素酸化物の構造に最も近いラダーシリコン骨格で、側鎖にフェノール性水酸基を有する重合体である。

【0015】前記一般式におけるn及びmは、式 $0.6 \leq n / (m+n) \leq 0.9$ の関係を満たす数であることが必要であり、これを逸脱すると本発明の効果が十分には発揮されないのが好ましくない。

【0016】本発明組成物において、(B)成分として用いられるアルコキシメチル化メラミン樹脂は、常法により得られたメチロール化メラミン樹脂のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られたもので、メチロール基を平均2.5以上、好ましくは3.5以上アルコキシメチル基に変換したメラミン樹脂を用いるのが好ましい。このアルコキシメチル化メラミン樹脂の種類については特に制限はなく、例えばメトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂などが用いられるが、実用上市販売されているニカラックMx-750、ニカラックMx-101、ニカラックMx-032、ニカラックMx-706、ニカラックMx-708、ニカラックMx-40、ニカラッ

\*トラスト及び断面形状に優れたレジストパターンを形成しうるとともに、有機アルカリ水溶液により現像可能で、スカムの発生がなく、また2層プロセス法に有効に適用できる。電子線レジスト組成物を提供することを目的となされたものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する電子線レジスト組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のアルカリ可溶性ラダーシリコン重合体、アルコキシメチル化メラミン樹脂及びトリスジプロモプロピレンイソシアヌレートとを含有してなる組成物が、その目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、(A)一般式(I)

【化2】

クMx-31、ニカラックMs-11、ニカラックMw-22、ニカラックMw-30(以上三和ケミカル社製)などが好ましい。これらは単独で用いてもよい、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】本発明組成物における各成分の配合割合については、(A)成分のアルカリ可溶性ラダーシリコン重合体と(B)成分のアルコキシメチル化メラミン樹脂とを重量比で80:20ないし98:2、好ましくは85:15ないし96:4の範囲の割合で用いるのがよい。この割合が前記範囲を逸脱すると所望の断面形状を有するレジストパターンが得られにくく、画像コントラストが悪くなる傾向がみられ、好ましくない。また、(C)成分のトリスジプロモプロピレンイソシアヌレートは、該(A)成分と(B)成分との合計量に対して、0.1~5重量%、好ましくは0.3~3重量%の範囲の割合で配合することが望ましい。この配合量が0.1重量%未満では本発明の効果が十分には発揮されにくい、5重量%を超えると画像コントラストが悪くなる傾向がみられ、好ましくない。

【0018】本発明組成物は、好適な溶剤に、前記(A)成分、(B)成分及び(C)成分を、それぞれ所要量溶解し、溶液の形で用いるのが有利である。

【0019】このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、1,1,1-トリメチルアセトンなどのケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノブチルエーテル

又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を混合して用いてもよい。

【0020】本発明組成物には、本発明の目的をそこなわない範囲で、必要に応じて相容性のある添加物、例えばレジスト膜の性能などを改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤あるいは現像した像をより一層可視的にするための着色料、またより増感効果を向上させるための増感剤やハレーション防止用染料などの慣用の添加物を含有させることができる。

【0021】次に、本発明組成物の好適な使用方法として微細パターンを形成する1例を示せば、まず例えばシリコンウエハーのような基板上に、前記の(A)成分、(B)成分及び(C)成分を前記溶剤に溶解した溶液をスピンナーなどで塗布したのち、乾燥し、電子線感応層を設けたのち、これに電子線照射装置により電子線を走査し、所望パターンに選択的に照射し、さらに90~140℃の温度範囲で加熱して現像感度の増感処理を施し、次いで、これを現像液例えば2~5重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドやコリンの水溶液のような有機アルカリ水溶液などを用いて現像処理することにより、電子線の非照射部分が選択的に溶解除去された、画像コントラスト及び断面形状に優れたレジストパターンを形成することができる。

【0022】また、本発明組成物は、電子線のほか、紫外線、遠紫外線、X線などを照射源として使用することもできる。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明の電子線レジスト組成物は、画像コントラスト及び断面形状に優れたレジストパターンを形成しようとするとともに、スカムの発生もなく、しかも有機アルカリ水溶液により現像できるため、作業環境上問題がないという実用的な効果を有し、微細パターン形成が不可欠な半導体素子の製造分野におけるリソグラフィ法に好適に用いられ、また、本発明の電子線レジスト組成物は耐ドライエッチング性に優れるため、多層プロセス法の一つである2層プロセス法の上層などに有効に利用することができる。

#### 【0024】

【実施例】次に、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0025】製造例1

かきまぜ機、還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた500ml三口フラスコに、炭酸水素ナトリウム84.0g(1.0モル)と水400mlを投入したの

ち、滴下ロートよりp-メトキシベンジルトリクロロシラン51.1g(0.2モル)、フェニルトリクロロシラン21.1g(0.1モル)及びジエチルエーテル100mlの混合液を2時間で滴下し、さらに1時間熟成した。反応終了後、反応混合物をエーテルで抽出し、エーテルを減圧下留去したのち、得られた加水分解生成物へ水酸化カリウムの10重量%溶液0.2gを加え、200℃で2時間加熱することにより、p-メトキシベンジルシルセスキオキサンとフェニルシルセスキオキサンとの共重合体〔以下、ポリ(p-メトキシベンジルシルセスキオキサン-フェニルシルセスキオキサン)という〕を得た。

【0026】次いで、得られたポリマーを150mlのアセトニトリルに溶解し、トリメチルシリルヨード80g(0.4モル)を加え、還流下に24時間かきまぜたのち、水50mlを加え、さらに12時間還流下にかきまぜた。冷却後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液で遊離のヨウ素を還元したのち、有機層を分離し、溶媒を減圧下に留去し、得られたポリマーをアセトンとn-ヘキサンで再沈し、減圧下加熱乾燥することにより、所望のアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体であるポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-フェニルシルセスキオキサン)(P)を得た。このものは前記一般式(I)における $n/(m+n)$ が0.67であった。

#### 【0027】製造例2

製造例1で用いたp-メトキシベンジルトリクロロシランの使用量を76.6g(0.3モル)に変えたこと以外は、製造例1と同様にしてポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-フェニルシルセスキオキサン)(Q)を得た。このものは前記一般式(I)における $n/(m+n)$ が0.75であった。

#### 【0028】製造例3

製造例1で用いたp-メトキシベンジルトリクロロシランの使用量を153.3g(0.6モル)に変えたこと以外は、製造例1と同様にしてポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-フェニルシルセスキオキサン)(R)を得た。このものは前記一般式(I)における $n/(m+n)$ が0.85であった。

#### 【0029】製造例4

製造例1で用いたp-メトキシベンジルトリクロロシランの使用量を25.6g(0.1モル)に変えたこと以外は、製造例1と同様にしてポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-フェニルシルセスキオキサン)(S)を得た。このものは前記一般式(I)における $n/(m+n)$ が0.50であった。

#### 【0030】製造例5

製造例1で用いたフェニルトリクロロシランを用いず、p-メトキシベンジルトリクロロシランのみを76.6g(0.3モル)用いたこと以外は、製造例1と同様にしてポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサ

ン) (T) を得た。このものは前記一般式 (I) における  $n/(m+n)$  が 1.0 であった。

#### 【0031】実施例1

製造例1で得られたアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体19gとブトキシメチル化メラミン樹脂であるニカラックMx-101 (三和ケミカル社製) 1gとを乳酸エチル60gに溶解したのち、この溶解にアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体とブトキシメチル化メラミン樹脂との合計量に対してトリシジプロモプロピレンイソシアヌレート0.5重量%の割合で加えたものを、孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いて加圧ろ過することによりレジスト溶液を得た。

【0032】次いで、得られたレジスト溶液をヘキサメチレンシラザンで表面処理した4インチシリコンウエハー上に4000rpmで20秒間スピンコートし、ホットプレート上で80℃で90秒間乾燥することにより、5000Å厚のレジスト層を得た。次に得られたレジスト層に日立製作所製S-2500CXを用いて20kVの加速電圧で電子線を選択的に照射したのち、110℃で90秒間加熱処理を行い、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に1分間浸せきすることにより、電子線の非照射部分を溶解除去してレジストパターンを得た。このレジストパターンは照射部分が90%以上の残膜率を有し、シリコンウエハー面から垂直に切り立った図1(a)に示されるような良好な断面形状を有する0.35μmのレジストパターンが形成され、隣接パターン同士の接合やスカムの発生も確認されなかった。

#### 【0033】実施例2

製造例2で得られたアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体を用いたこと以外は実施例1と同様の操作によりレジストパターンを得た。このものは実施例1と同様の優れた諸特性を示した。

#### 【0034】実施例3

製造例3で得られたアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体を用いたこと以外は実施例1と同様の操作によりレジストパターンを得た。このものは実施例1と同様の優れた諸特性を示した。

#### 【0035】比較例1

製造例4で得られたアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体を用いたこと以外は実施例1と同様の操作によりレジストパターンを得たが、このものは図1(b)に示さ

れるような断面形状を有し、画像コントラストが良好でなく、スカムの発生も確認された。

#### 【0036】比較例2

製造例5で得られたアルカリ可溶性ラダーシリコーン重合体を用いたこと以外は実施例1と同様の操作によりレジストパターンを得たが、このものは図1(b)に示されるような断面形状を有し、画像コントラストが良好でなく、スカムの発生も確認された。

#### 【0037】実施例5

10 シリコンウエハー上にポジ型ホトレジストであるOFPR-800 (東京応化工業社製) を塗布し、250℃で焼成することにより、膜厚2μmの有機膜層を形成したのち、この有機膜層の上に製造例1で用いたレジスト溶液を4000rpmで20秒間スピンコートし、ホットプレート上で80℃で90秒間乾燥することにより、5000Å厚のレジスト層を得た。次に得られたレジスト層に日立製作所製S-2500CXを用いて20kVの加速電圧で電子線を選択的に照射したのち、110℃で90秒間加熱処理を行い、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に1分間浸せきすることにより、電子線の非照射部分を溶解除去してレジストパターンを得た。このレジストパターンは照射部分が90%以上の残膜率を有し、シリコンウエハー面から垂直に切り立った図1(a)に示されるような良好な断面形状を有する0.35μmのレジストパターンが形成され、隣接パターン同士の接合やスカムの発生も確認されなかった。

30 【0038】次いで、得られたレジストパターンのマスクとして露出した有機膜層をプラズマエッチング装置であるTSS-1101 (東京応化工業社製) を用い、処理ガスに酸素を用いて、圧力10mTorr、流量6/4sccm、高周波電圧150W、温度-15℃の条件でエッチング処理したところ、良好なパターンが転写され、マスクとして用いたレジストパターンはほとんどエッチングされておらず、多層プロセス法における上層として有効に利用しうることが確認された。

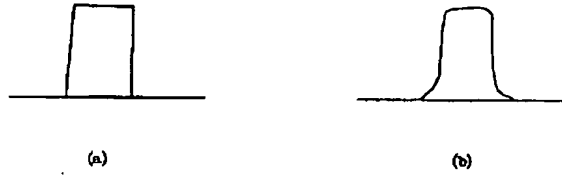
#### 【図面の簡単な説明】

40 【図1】 (a) 及び (b) は、それぞれ本発明組成物及び比較のための組成物をレジストに用い、電子線照射、現像処理により得られたレジストパターンにおける断面形状の異なった例を示す説明図である。

(6)

特開平5-323609

【図1】



---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所